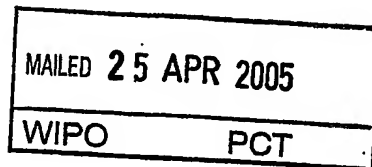


PCT/IB 0 5 / 0 1 0 5 5
(2 5 . 0 4 . 0 5)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 2 6 9 5 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 1 2 6 9 5 6]

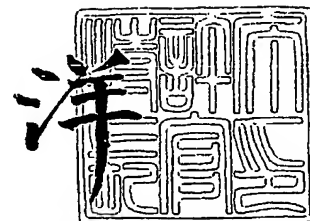
出 願 人 ト ヨ タ 自 動 車 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 7 0 3 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 1043380
【提出日】 平成16年 4月22日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01J 37/02
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 林 孝太郎
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100123593
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 関根 宣夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008268
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0306635

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

基材と、

前記基材の表面に形成され、且つ貴金属とNO_x吸蔵材とが担持されている触媒担持層と、

前記基材中であって前記触媒担持層の下に形成され、且つNO_x吸蔵材が担持されている下層と、

を有する排ガス浄化触媒であって、前記触媒担持層と前記下層とが接する部分において、前記触媒担持層に担持されているNO_x吸蔵材の濃度よりも、前記下層に担持されているNO_x吸蔵材の濃度が高いことを特徴とする、排ガス浄化触媒。

【請求項 2】

基材と、前記基材の表面に形成され、且つ貴金属とNO_x吸蔵材とが担持されている触媒担持層と、前記基材中であって前記触媒担持層の下に形成され、且つNO_x吸蔵材が担持されている下層とを有する排ガス浄化触媒の製造方法であって、予めNO_x吸蔵材が担持されている前記下層の表面に、前記触媒担持層を形成することを特徴とする、排ガス浄化触媒の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】排ガス浄化触媒及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関のような燃焼機関から排出される排ガス中の成分を浄化するための排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 等が含まれている。一般に排ガスは、 CO 及び HC を酸化すると同時に NO_x を還元する排ガス浄化用触媒によってこれらの物質を除去してから、大気中に放出されている。排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、貴金属と NO_x 吸蔵材とを γ -アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた NO_x 吸蔵還元触媒が知られている。ここでこの貴金属としては、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) を挙げることができ、また NO_x 吸蔵材としてはリチウム、カリウム、バリウムを挙げることができる。

【0003】

この NO_x 吸蔵還元触媒の使用においては、常時は酸素過剰の排ガス (リーン排ガス) を流通させて NO_x 吸蔵材に NO_x を吸蔵させ、貴金属の触媒作用によって CO 及び HC を酸化させる。そして、間欠的に排ガスが燃料過剰になるように制御して (リッチスパイクを行って)、吸蔵された NO_x を還元する。

【0004】

貴金属や NO_x 吸蔵材のような触媒成分の基材への配置については様々な提案がなされており、例えば特許文献1では、セル壁気孔内とセル壁表面上にコートされた触媒担体に、白金等の貴金属とカリウム、バリウム等の NO_x 吸蔵材と担持させることを提案している。この特許文献1の触媒担体構造体によれば、排ガスの圧力損失が小さく、排ガス浄化能が高く、且つ耐久性の高い排ガス浄化触媒が得られるとしている。

【0005】

また特許文献2及び3では、アルカリ金属である NO_x 吸蔵材の使用に関して、 NO_x 吸蔵材を担持する触媒担持層と基材との間に、それぞれアルカリ金属と反応しにくい酸化物又はアルミナの薄膜を配置することを提案している。これによれば、触媒の使用の間にアルカリ金属が基材に移動し、このアルカリ金属とコーディライト等の基材の酸化ケイ素成分との反応によって基材が劣化することを防げるとしている。

【0006】

特許文献4では、ウォールフロー型排ガス浄化フィルターのセルの隔壁の気孔内に、触媒成分を担持してなるフィルターを開示している。

【0007】

【特許文献1】特開2003-245560号公報

【特許文献2】特開2002-95968号公報

【特許文献3】特開2003-260353号公報

【特許文献4】特開2003-220342号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記特許文献1～4で使用される NO_x 吸蔵材、すなわちアルカリ金属、アルカリ土類金属等の NO_x 吸蔵元素、及び硝酸塩、炭酸塩のようなその化合物は、融点が比較的低く、また場合によっては溶解度が大きく、従って触媒の使用の比較的初期においても基材の気孔等に移動する傾向がある。

【0009】

上記特許文献2及び3では、このアルカリ金属等の移動が、長期的には基材の劣化をも

たらずことに着目してこれを解決している。しかしながら、このアルカリ金属等の移動は同時に、触媒担持層、特に排ガス流れとの接触に関して重要な触媒担持層の表面付近での NO_x 吸蔵材濃度の低下を意味する。 NO_x 吸蔵材は貴金属の付近に存在することによってその活性を発揮できるので、触媒担持層から基材に移動した NO_x 吸蔵材は十分な活性を発揮できない。

【0010】

この問題を解決するためには、 NO_x 吸蔵材の移動を予め見込んで、 NO_x 吸蔵材を高濃度で触媒担持層に担持させておくことができる。しかしながら大きすぎる NO_x 吸蔵材濃度は、共に担持される白金等の貴金属の活性を低下させることがある。従って、触媒担持層における NO_x 吸蔵材濃度を好ましい濃度に維持できる NO_x 吸蔵還元触媒が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の排ガス浄化触媒は、基材と、基材の表面に形成され、且つ貴金属と NO_x 吸蔵材とが担持されている触媒担持層（上層）と、基材中であって触媒担持層の下に形成され、且つ NO_x 吸蔵材が担持されている下層とを有する排ガス浄化触媒であって、触媒担持層と下層とが接する部分において、触媒担持層に担持されている NO_x 吸蔵材の濃度よりも、下層に担持されている NO_x 吸蔵材の濃度が高く、特に10%以上、より特に50%以上、更により特に100%以上高いことを特徴とする。

【0012】

ここで「 NO_x 吸蔵材濃度」は、下層及び触媒担持層の単位吸水量当たりの NO_x 吸蔵材の量を示している。また NO_x 吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される元素、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される元素、より特にアルカリ金属から選択される元素、又はK、Ca及びBaの混合物のようなアルカリ金属とのアルカリ土類金属との混合物を意味する。また、「下層」は、基材中の NO_x 吸蔵材が担持されている部分を意味するが、基材中の所定の厚さの部分であっても、基材全体に広がっていてもよい。更に、この「下層」は、基材の他の部分と一体に形成することも、別個に形成することもできる。

【0013】

本発明のこの排ガス浄化触媒によれば、触媒の使用の間に触媒担持層中の NO_x 吸蔵材が基材中に拡散して触媒担持層における NO_x 吸蔵材濃度が低下すること、すなわち排ガスと接触する機会が多い触媒担持層における NO_x 吸蔵能が低下することを抑制できる。

【0014】

本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、基材と、基材の表面に形成され、且つ貴金属と NO_x 吸蔵材とが担持されている触媒担持層と、基材中であって触媒担持層の下に形成され、且つ NO_x 吸蔵材が担持されている下層とを有する排ガス浄化触媒の製造方法であって、予め NO_x 吸蔵材が担持されている下層の表面に、触媒担持層を形成することを特徴とする。

【0015】

本発明のこの排ガス浄化触媒の製造方法によれば、得られる排ガス浄化触媒の使用の間に触媒担持層中の NO_x 吸蔵材が基材中に拡散して触媒担持層における NO_x 吸蔵材濃度が低下すること、すなわち排ガスと接触する機会が多い触媒担持層における NO_x 吸蔵能が低下することを抑制できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の排ガス浄化触媒について図1を用いて説明する。但し、この図は本発明の排ガス浄化触媒を概念的に説明するものであり、本発明はこの図に限定されるものではない。

【0017】

ここで図1の(a)及び(b)は、それぞれ耐久前及び耐久後の本発明の排ガス浄化触媒の側面断面図を示している。この断面図の右側には、断面図に示す触媒の触媒表面から

の距離に対して、 NO_x 吸蔵材濃度を表したグラフを示している。

【0018】

図1(a)及び(b)の側面断面図で示されているように、本発明の NO_x 吸蔵還元触媒は、触媒担持層とその下側の基材を有する。ここで触媒担持層には、貴金属と NO_x 吸蔵材とが担持されており、基材の表面部分には、 NO_x 吸蔵材が担持されている下層が存在する。図1(a)で示すように、耐久又は使用前の触媒では、基材の表面部分、すなわち下層に、触媒担持層の底部よりも高い濃度で NO_x 吸蔵材が担持されている。

【0019】

図1(a)で示すように触媒担持層の下側の下層が高い濃度で NO_x 吸蔵材を担持していると、高温での触媒の使用によって NO_x 吸蔵材が移動したときにも、図1(b)で示すように、下層からの NO_x 吸蔵材の移動によって触媒担持層における触媒濃度を維持することが可能になる。

【0020】

これに対して図2の(a)及び(b)で示される従来の排ガス浄化触媒では、図2(a)で示すように、耐久又は使用前において、基材の表面部分に触媒担持層の底部とほぼ同じ濃度で NO_x 吸蔵材が担持されている。この場合、高温での触媒の使用によって NO_x 吸蔵材が移動すると、図2(b)で示すように触媒担持層から NO_x 吸蔵材が移動し、それによって触媒担持層における NO_x 吸蔵材濃度が低下する。

【0021】

本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、予め NO_x 吸蔵材が担持されている下層の表面上に、触媒担持層を形成すること、特に触媒担持層のための多孔質材料をコートし、ここに貴金属と NO_x 吸蔵材とを担持させることを特徴とする。これに対して従来の排ガス浄化触媒の製造方法では、 NO_x 吸蔵材が担持されていない基材に、触媒担持層のための多孔質材料をコートし、ここに貴金属と NO_x 吸蔵材とを担持させる。すなわち、本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、触媒担持層を形成する前に予め、基材に NO_x 吸蔵材を担持させておく点で従来の排ガス浄化触媒の製造方法と相違する。

【0022】

従来の排ガス浄化触媒の製造方法でのように、触媒担持層のコートの後で初めて NO_x 吸蔵材を担持させる場合、触媒担持層の下にある基材に担持される NO_x 吸蔵材の濃度は当然に、触媒担持層の NO_x 吸蔵材濃度と同じ若しくはそれよりも低くなり、又は基材に実質的に NO_x 吸蔵材が担持されなくなる。これに対して本発明の排ガス浄化触媒の製造方法でのように予め基材に NO_x 吸蔵材を担持させて NO_x 吸蔵材を有する下層を形成しておく場合、触媒担持層の下にあるこの下層に担持される NO_x 吸蔵材の濃度を、触媒担持層の底部の NO_x 吸蔵材濃度よりも高くすること、及び／又はこの下層に実質的な量の NO_x 吸蔵材を担持させることができる。

【0023】

ここで使用される基材は、コーディライトハニカムのような一般に使用されているセラミック基材でよい。

【0024】

また、基材本体と、 NO_x 吸蔵材を担持させて下層にする基材の部分とを別個の材料から作る場合、この下層は、アルミナ、ジルコニア、チタニア、イットリア、シリカ、セリア等の材料で作ることができる。この下層は例えばこれらの材料の粉末とゾルのようなバインダーとを混合してスラリーを調製し、セラミック又はメタルハニカム基材をこのスラリーに浸漬し、得られた基材を乾燥及び焼成して得ることができる。ここで使用する下層は触媒担持層で一般的なように350℃程度の温度で焼成することもできるが、触媒層として機能させることを必ずしも意図していないので、より高い温度で焼成して緻密な層にすることもできる。更に、金属塩を用いて基材表面に水酸化物を堆積させ、これを焼成して得ることもできる。またPVD法又はCVD法によって得ることもできる。この下層は、特許文献2又は3で示されるようなものであってもよい。

【0025】

下層への NO_x 吸蔵材の担持は、一般に知られている方法を用いることができ、例えば硝酸カリウム水溶液のような塩溶液を基材に含浸させ、これを乾燥及び焼成して得ることができる。また予め NO_x 吸蔵材を担持させた粒子から下層を形成することもできる。下層に担持させる NO_x 吸蔵材の量は、任意の量にすることができるが、例えば触媒担持層に担持する NO_x 吸蔵材の量の1000%以下、特に150%以下、より特に10%以下の量にすることができる。

【0026】

更に、下層に担持させる NO_x 吸蔵材の量は、下層の吸水率及び／又は細孔容積に基づいて決定することができ、例えば下層の細孔容積を満たすように決定することができる。ここで例えば、モノリス担体の吸水率（基材重量当たりの吸水できる重量）は15%、細孔容積は $0.15 \sim 0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、ディーゼルパティキュレートフィルターの吸水率は55%、細孔容積は $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0027】

触媒担持層は三元触媒、 NO_x 吸蔵還元触媒等のために一般的に知られているものでよく、例えばアルミナ、ジルコニア、チタニア、イットリア、シリカ、セリア等の材料で作ることができる。この触媒担持層は例えば、これらの材料の粉末とゾルのようなバインダーとを混合してスラリーを調製し、基材をこのスラリーに浸漬し、得られた基材を乾燥及び焼成して得ることができる。この触媒担持層は例えば350℃といった触媒担持層のために一般的な温度で焼成することができる。

【0028】

触媒担持層に担持させる貴金属は、例えば白金(Pt)、ロジウム(Rh)及び／又はパラジウム(Pd)である。この貴金属の担持のためには、一般に使用されている方法を用いることができる。例えばジニトロジアンミン白金溶液及び／又は硝酸ロジウム溶液のような貴金属塩の溶液を、触媒担持層に含浸させ、これを乾燥及び焼成することができる。また触媒担持層に担持させる貴金属の量は、排ガス浄化触媒の用途で一般的な量にすることができるが、例えば $0.1 \sim 5 \text{ g/基材-L}$ 、特に $1 \sim 2 \text{ g/基材-L}$ にすることができる。

【0029】

触媒担持層への NO_x 吸蔵材の担持は、一般に知られている方法を用いることができ、例えば硝酸カリウム水溶液のような塩溶液を触媒担持層に含浸させ、これを乾燥及び焼成することができる。また触媒担持層に担持させる NO_x 吸蔵材の量は、任意の量にすることができるが、例えば $0.01 \sim 1.0 \text{ モル/基材-L}$ にすることができる。触媒担持層に担持される NO_x 吸蔵材の濃度が高すぎると、貴金属の触媒活性を低下させることがあり、またこの NO_x 吸蔵材の濃度が低すぎると、触媒の NO_x 吸蔵能が不十分になる。

【0030】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0031】

【実施例1】

コーディライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)製のハニカム基材に、所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を含浸させ、250℃で20分乾燥させ、500℃で30分焼成して基材にカリウムを担持し、下層を形成した。カリウムの担持量は 0.3 モル/基材-L であった。その後、アルミナ粉末を主成分とするスラリーを基材にウオッシュコートし、250℃で乾燥し、350℃で2時間焼成して触媒担持層を形成した。触媒担持層は、基材1リットルあたり180gであった。

【0032】

その後、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液に触媒担持層を有する基材を浸漬して引き上げ、350℃で2時間焼成して触媒担持層にPtを担持した。Ptの担持量は 1 g/基材-L であった。次いで所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を含浸させ、2

50℃で20分乾燥させ、350℃で2時間焼成して基材にカリウムを担持した。ここでのカリウムの担持量は0.3モル/基材-Lであった。このようにして得た触媒を実施例1の触媒とする。

【0033】

〔比較例1〕

ハニカム基材に触媒担持層をコートする前にカリウムを担持させなかったことを除いて実施例1と同様にして、比較例1の触媒を得た。

【0034】

〔評価〕

耐久は、650℃で50時間にわたって、下記の表1の組成のリッチガスとリーンガスとを5分ごとに交互に流通させて行った。耐久の後で、リーンガスを触媒に流通させてNO_xを吸収させ、リッチガスを20秒間にわたって触媒に流通させ、その後、リーンガスを触媒に流通させて60秒間のNO_x浄化率を測定した。尚、空間速度は5000/hに維持した。ここで得られた結果は図3に示している。

【0035】

【表1】

	C ₃ H ₈ (ppm)	CO (ppm)	NO (ppm)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)	N ₂ (-)
リーン	3000	3000	250	8	8	6	残部
リッチ	↑	↑	↑	↑	↑	0	↑

【0036】

比較例1について、300℃以上の温度におけるNO_x浄化率の低下は、触媒担持層の表面付近から基材側へのNO_x吸蔵材の移動と、触媒担持層材料及び基材へのNO_x吸蔵材の固溶とによって、触媒担持層におけるNO_x吸蔵材が減少したことによると考えられる。本発明の実施例1では、比較例1と比べて300℃以上の温度でのNO_x浄化率が改良されている。これは、実施例1では、触媒担持層でのNO_x吸蔵材濃度を比較的維持できたことによると考えられる。

【0037】

尚、300℃以下の温度では実施例1と比較例1とでNO_x浄化率に差がないが、これは、この温度範囲でのNO_x浄化率が、触媒担持層中のNO_x吸蔵材濃度ではなく、白金の活性に依存していることによると考えられる。すなわち、この温度領域における耐久後のNO_x浄化率の低下は、白金のシタリングによると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、本発明の排ガス浄化触媒を表す側面断面図、及びこの断面図に示す触媒の触媒表面からの距離に対して、NO_x吸蔵材濃度を表したグラフを示している。

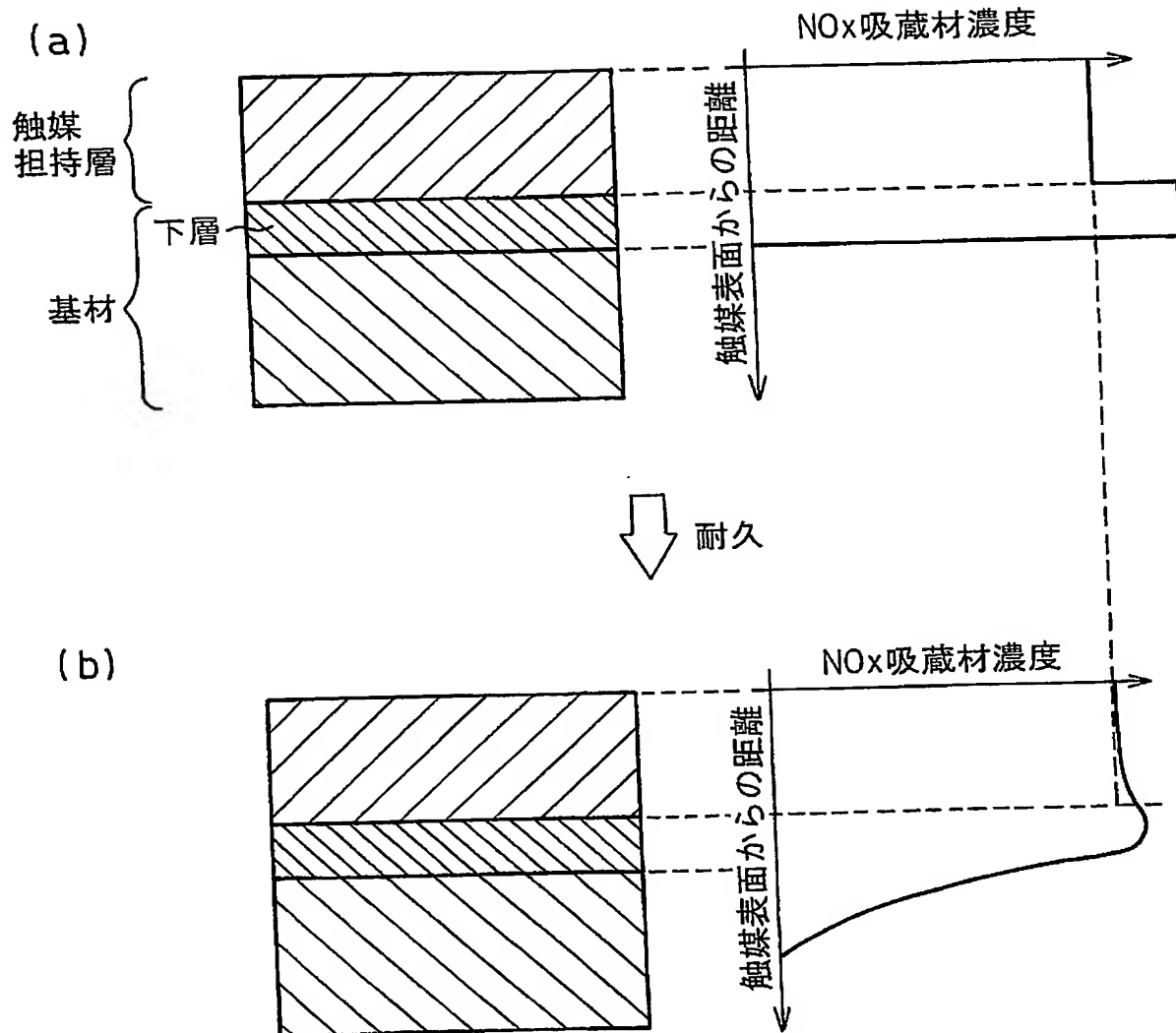
【図2】図2は、従来の排ガス浄化触媒を表す側面断面図、及びこの断面図に示す触媒の触媒表面からの距離に対して、NO_x吸蔵材濃度を表したグラフを示している。

【図3】図3は、本発明の触媒と従来の触媒のNO_x浄化率を表している。

【書類名】 図面
【図1】

図1

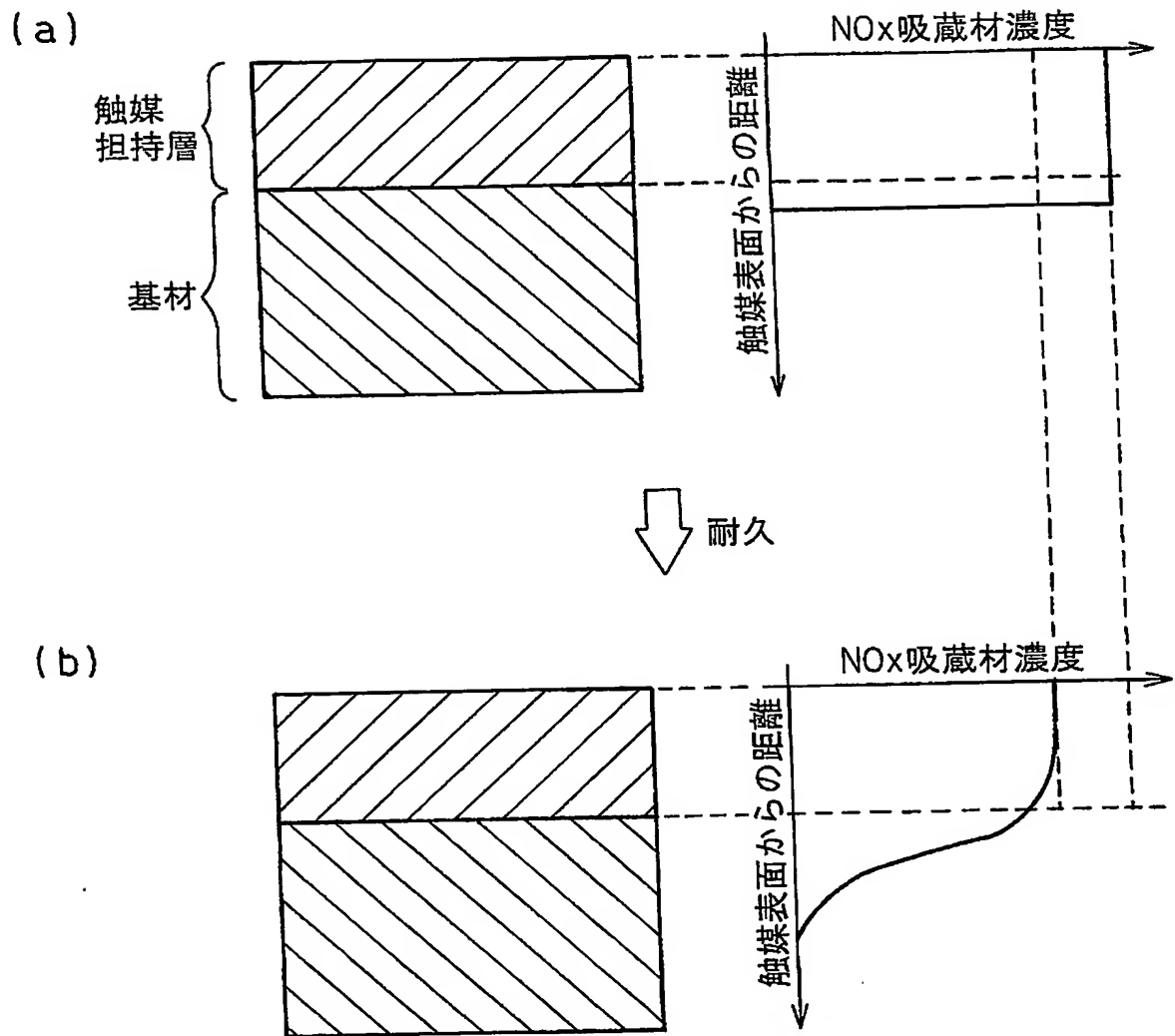
本発明



【図 2】

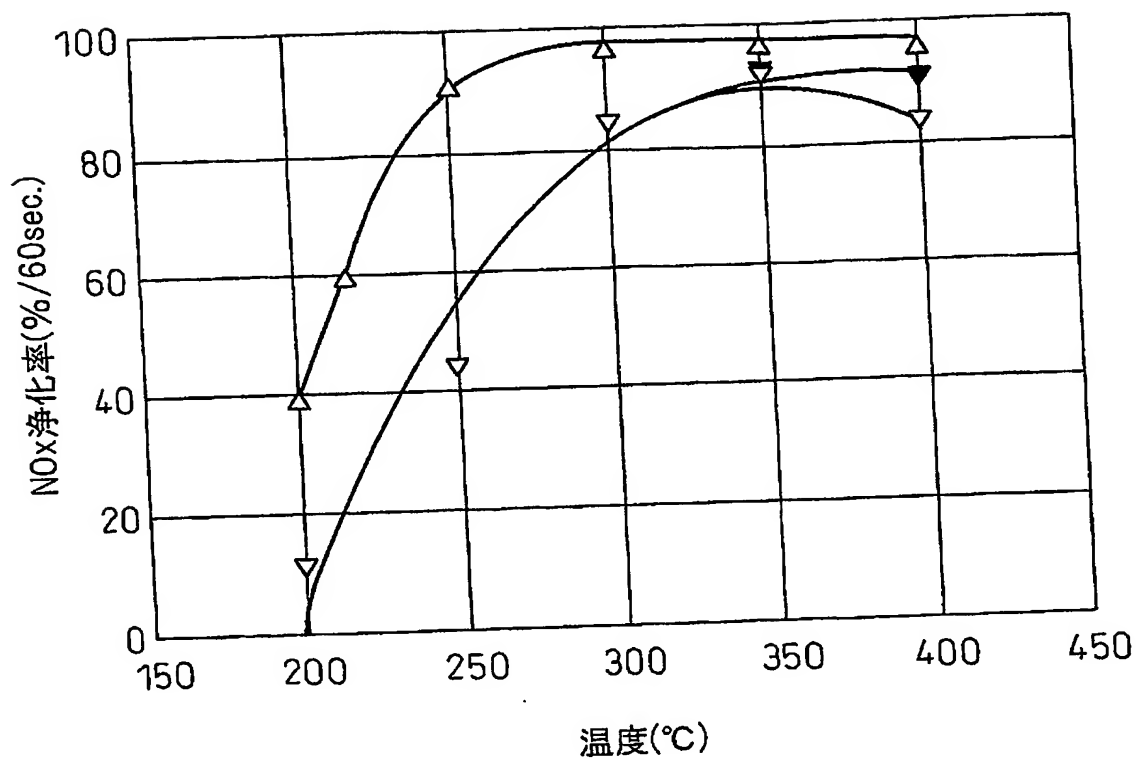
図 2

従来技術



【図 3】

図3



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 触媒担持層における NO_x 吸蔵材濃度を好ましい濃度に維持できる触媒を提供する。

【解決手段】 基材と、基材の表面に形成され、且つ貴金属と NO_x 吸蔵材とが担持されている触媒担持層と、基材中であって触媒担持層の下に形成され、且つ NO_x 吸蔵材が担持されている下層とを有する排ガス浄化触媒であって、触媒担持層と下層とが接する部分において、触媒担持層に担持されている NO_x 吸蔵材の濃度よりも、下層に担持されている NO_x 吸蔵材の濃度が高いことを特徴とする、排ガス浄化触媒とする。また、この排ガス浄化触媒の製造方法とする。

【選択図】 図1

特願 2004-126956

出願人履歴情報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月27日

新規登録

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社